

論文の内容の要旨

生物材料科学 専攻
平成 19 年度博士課程 入学 (進学)
氏 名 森 陽太
指導教員名 江前敏晴

論文題目

新規炭酸カルシウム調製とその構造および特性解析に関する研究

炭酸カルシウムはカルサイト形、アラゴナイト形、バテライト形の三つの結晶形を取ることが知られている。バテライト形は熱力学的に不安定であり、容易にカルサイト形へと転移することが知られている。このため自然界に存在するのはほとんどがカルサイト形である。しかしバテライトは 100nm 程度の微小な粒子が球状の二次粒子を形成することが知られており、多孔質で大きな比表面積を有することが考えられる。そこで純粋なバテライト形の調製、及びその応用利用について検討を行った。

超音波法を用いて反応を進めた結果、室温から 40 度程度ではバテライト形が生成し、90 度以上の場合ではアラゴナイト形を選択的に生成した。超音波を用いることで各結晶形への作りわけが可能となった。また、バテライト形の水中の安定性について検討した結果、静置時の温度が高いほど転移が促進され、pH が高いほど転移が抑制された。炭酸カルシウムは水中でわずかながら解離しており、再結晶化する際に安定なカルサイト形を形成すると考えられている。温度が高いほど解離が促進されるため転移が起こったと考えられる。逆に pH が高いほど解離が

抑えられるために転移が抑制されたと考えられる。また、エタノール中では転移が起こらないことから解離が抑制されたと考えられる。つまりバテライト形の結晶転移には水の存在が重要であると考えられる。

バテライト形炭酸カルシウムの塗工用無機顔料としての利用について、実際に紙上に塗工を行い検討した。インクジェットプリンターにより、ドットを印字した結果を図1に示す。バテライト(1)は塗工量が少ないにもかかわらずドット面積がPZと同程度に抑えられた。シリカとバテライト(2)ではわずかながらバテライト(2)の方が小さいという結果が得られた。しかし周囲長はシリカの方が小さかった。

高速度顕微カメラを用いて形成されたドットの微小時間での面積変化観察を行ったところ、PZのみがレベルオフすることなく面積が増大しつづけた。これはインク吸収があまりされず、濡れ広がったためだと考えられる。これに対しバテライト(1)、バテライト(2)、シリカでは15msほどでレベルオフしていた。また、バテライト(2)とシリカではほぼ同様の挙動を示すことが確認され、最終的なドット面積も同程度であった。これらの結果から1ドットあたりではシリカと同程度の吸水性を持つことが示された。

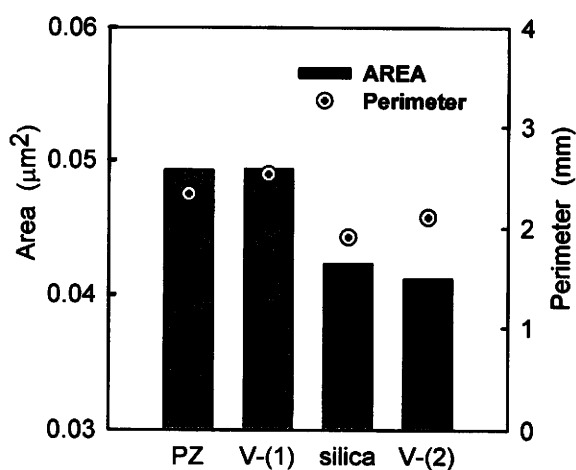


図1 各塗工紙サンプルに打ったインクジェット液滴が形成したドットの周囲長、及び面積

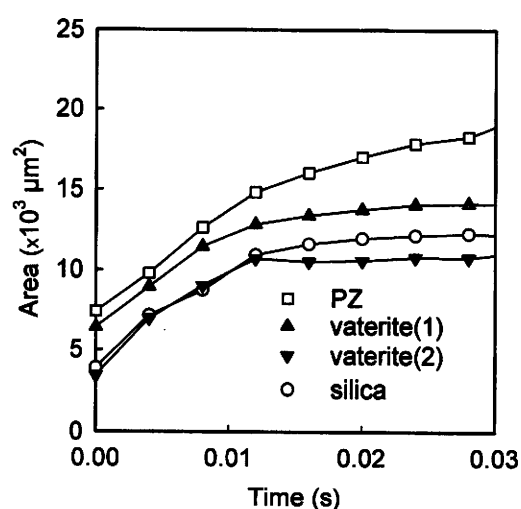


図2 各塗工紙サンプルに打ったインクジェット液滴が形成したドットの面積の微小時間における径時変化

天然セルロースに TEMPO 触媒酸化を適用した場合には、セルロースマイクロフィブリルの結晶表面にある C6 位のみが選択的に酸化される。このとき酸化前後でサンプル形状は変化しないが、ミキサー等を用いて機械処理を行うことによってマイクロフィブリル単位で分散した粘稠な水分散液が得られる。この水分散液は非常に安定であり、キャストやメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過することで透明なフィルムを得ることができる。またこの分散液のレオロジー特性を測定した結果、降伏値を有することからゲルであるといえる。ゲル中へイオン添加した試料をキャストしたフィルムの IR 測定から、カルボキシル基がイオン交換していることが確認された。またこのときのイオン添加の程度によって降伏値の増減が見られた。

セルロースマイクロフィブリル表面に導入されたカルボキシル基がイオン交換することから、未乾燥状態で二種類の試薬を交互通過させることで無機結晶生成の足場として作用することを目的として複合化処理を行った。塩化カルシウム水溶液と炭酸カリウム水溶液を用いることで炭酸カルシウム複合化処理を行った結果、炭酸カルシウムの生成が確認された。炭酸カリウム水溶液の代わりに磷酸二水素ナトリウム水溶液を用いることで磷酸カルシウム複合化処理を行った場合、炭酸カルシウム複合化処理時よりも顕著な生成が見られた。走査型電子顕微鏡観察からはどちらの複合化処理でも複合化処理回数の増加に伴って繊維間の空隙が埋められていき、最終的にフィルム表面での粒子生成が見られた。図 3 に示すように磷酸カルシウム複合化処理において蛍光 X 線分析結果からも処理回数の増加に伴ったカルシウム、リンの増加が見られた。炭酸カルシウムに比較して磷酸カ

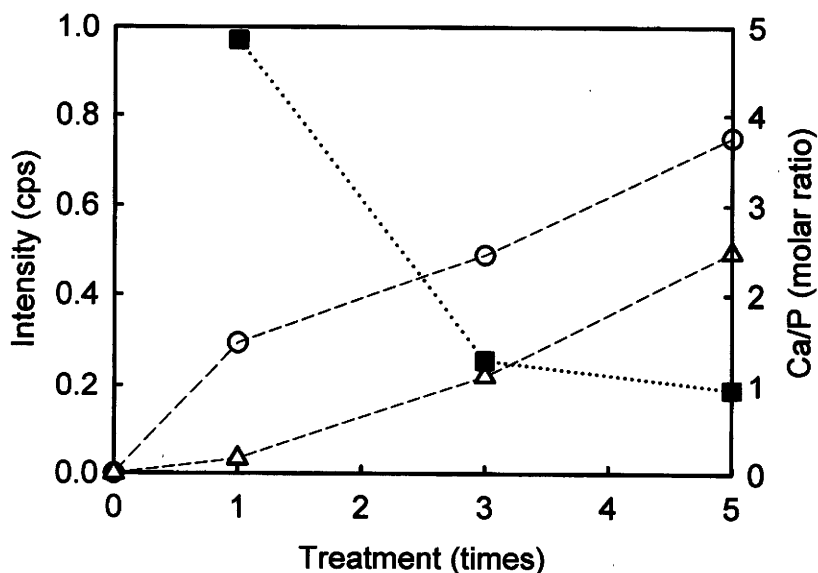


図 3 蛍光 X 線分析により得られた磷酸カルシウム複合化処理を行ったフィルムのカルシウム、リンの含有量、及びモル比

ルシウム複合化処理の進行が顕著であった。磷酸カルシウムは様々なカルシウム/リン比をとりうるためだと考えられる。これらのことから TEMPO 触媒酸化によって得られたセルロースナノファイバーの足場としての利用についての可能性が示唆された。

通常ゲル中で無機物を結晶成長させた場合、イオンの拡散速度の低下により緩やかな結晶の成長が起こることが一般的に知られており、ゲル中では巨大粒子が生成しやすくなる。TEMPO 触媒酸化によって得られたセルロースナノファイバー分散液中での炭酸カルシウム粒子の結晶成長について検討を行った結果、他の高分子溶液中では見られないような図4に示すような花弁状に成長した200 μm 程度の大きさを持つ炭酸カルシウム結晶が得られた。X線回折測定から24時間後はバテライト形とカルサイト形の混合物であったが、7日間静置後では全てカルサイト形であった。カルサイト形の場合通常は菱面体形状を取る。しかし、この花弁状炭酸カルシウムは TEMPO 触媒酸化によって得られたセルロースナノファイバーが高結晶性であるために、炭酸カルシウムの結晶成長過程で物理的な制約を与えることに起因すると考えられる。また、同様にカルボキシル基を有するカルボキシメチルセルロースやアルギン酸水溶液中では花弁状粒子の生成が見られなかったことからカルボキシル基の存在が花弁状粒子生成の直接的な要因ではないと考えられる。しかしながらカルシウムイオンを添加することで凝集が起こるため、より強固なネットワークの中で結晶成長するためにこのような花弁状粒子が生成していると考えられる。

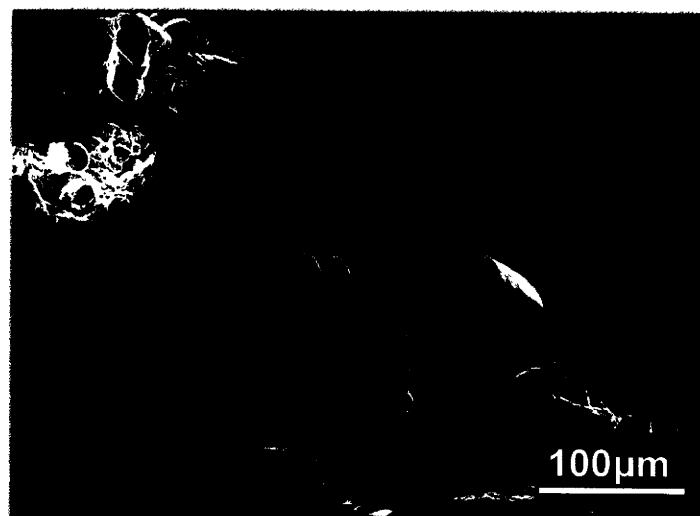


図4 ホヤセルロースナノファイバゲル中で成長した炭酸カルシウム粒子の電子顕微鏡画像